

(19)

Eur päisches Patentamt

European Patent Office

Office eur péen des brevets



(11)

**EP 0 751 105 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
02.01.1997 Patentblatt 1997/01

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07B 33/00**, C07D 471/04,  
C07C 229/58

(21) Anmeldenummer: 96109679.9

(22) Anmeldetag: 17.06.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

(30) Priorität: 28.06.1995 DE 19523445

(71) Anmelder: BAYER AG  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Schneider, Jürgen, Dr.  
51519 Odenthal (DE)
- Schütze, Detlef-Ingo, Dr.  
51061 Köln (DE)
- Krügermann, Claus  
51381 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Oxidation organischer Verbindungen**

(57) Organische Verbindungen, insbesondere Farbstoffe und Vorprodukte werden mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen oxidiert, wobei über die Sauerstoffkonzentration im Abgas die Oxidationsreaktion gesteuert wird.

**EP 0 751 105 A2**

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Oxidation organischer Verbindungen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, wobei die Reaktion über die Sauerstoffkonzentration im Abgas gesteuert wird.

In der Literatur ist eine große Anzahl von Verfahren zur Oxidation und ihrer Kontrolle beschrieben.

Nach Liebermann (Liebigs Annalen, Band 404 (1914), S. 272) werden z.B. die 2,5-Diarylaminoterephthalsäuren durch Oxidation von 2,5-Diarylmino-3,6-dihydroterephthalsäuredialkylestern mit Jod in alkoholischer Lösung oder mit Luftsauerstoff in Eisessig/Alkohol und durch Verseifen der so erhaltenen und isolierten 2,5-Diarylaminoterephthalsäuredialkylester mit alkoholisch-wässriger Lauge erhalten.

Um die bekannte Verwendung von aromatischen Nitroverbindungen vermeiden zu können, wurden weitere Versuche unternommen, Verfahren für die Oxidation mit Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Gasen zu entwickeln.

So werden Verfahren für die Oxidation durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase für 6,13-Dihydrochinacridone beschrieben, bei denen die Reaktion in Alkohol/Wasser/Natriumhydroxid unter Zusatz von geringen Mengen Chinonen, wie beispielsweise Naphthochinonen, Phenanthrenchinon, Anthrachinon oder deren Sulfon- oder Carbonsäuren (DE-AS 1 210 110) oder mit größeren Anteilen an Eisen-, Nickel- oder Kobaltsalzen durchgeführt wird (US-A 3 738 988). In der DE-AS 1 114 285 wird die Oxidation der 2,5-Diarylmino-3,6-dihydroterephthalsäuredialkylester in wässrig-alkoholischen Laugen unter Zusatz von geringen Mengen Chinonsulfonsäuren, wie Naphthochinon-, Anthrachinon- und Phenanthrenchinonsulfonsäuren als Sauerstoffüberträger mit Luft vorgenommen.

Die für die Oxidation von 2,5-Diarylmino-3,6-dihydroterephthalsäuredialkylestern in EP-A-0 363 756 und der 6,13-Dihydrochinacridone in EP-A-363 759 beschriebene Verwendung von quartären Ammoniumsalzen als Sauerstoffüberträger ermöglicht zwar die Herstellung von 2,5-Diarylaminoterephthalsäuren bzw. substituierten Chinacridonen, erfordert aber einen erheblichen ökologischen Aufwand. Das in WO 92/09 558 beschriebene Oxidationsverfahren für 2,5-Diarylmino-3,6-dihydroterephthalsäuredialkylester mit Sauerstoff ist ebenfalls sehr aufwendig.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation organischer Verbindungen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise Luft, in Lösung oder Suspension in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration im Abgas des Reaktors, vorzugsweise on line, gemessen wird und über die Veränderung der Sauerstoffkonzentration die Oxidation gesteuert wird.

Bevorzugt wird die organische Verbindung zu einem Farbstoff, einem Pigment oder zu Vorstufen davon oxidiert.

Die Steuerung erfolgt vorzugsweise so, daß der Sauerstoffgehalt im Abgas gemessen wird, wobei eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration im Abgas, die auch das Ende der Oxidationsreaktion anzeigt, über geeignete Sonden eine weitere Zufuhr von Sauerstoff unterbricht.

Bevorzugte Reaktoren sind Rührwerkessel, druckfest bis 10 bar Überdruck, aus unterschiedlichem Material wie stahl-emailliert und Edelstahl.

Die Messung der Sauerstoffkonzentration erfolgt vorzugsweise so, daß ein Teilstrom der Abluft zur Sauerstoffsonde geführt wird.

Die Konzentration des Sauerstoffs im Abgas kann über die Messung der paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs, durch Ionisation des Sauerstoffs und Messung des Ionenstroms an einem Platin/ZrO<sub>2</sub>-Elektrodensystem und vorzugsweise mit einer elektrochemischen Meßzelle bestimmt werden. Besonders bevorzugte elektrochemische Meßzellen sind charakterisiert durch eine weitgehend von der Temperatur unbeeinflusste, lineare Charakteristik zwischen Sauerstoff-Gehalt und Meßstrom. Ein Langzeitbetrieb hat keinen Einfluß auf die Meßgenauigkeit, führt lediglich zu einer Einengung des Meßbereichs.

Bevorzugte Reaktionsmedien sind alkoholisch-alkalische oder alkoholisch-wässrigalkalische Lösungen oder Suspensionen, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauerstoffübertragenden Mittels.

Besonders bevorzugte Lösungen und Suspensionen enthalten als Lösungsmittel anorganische Mineralsäuren wie Schwefelsäure; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Glykol, Methylglykol; organische Lösungsmittel wie alkylierte Benzole, Amine wie Anilin, alkylierte Arylamino-Verbindungen.

Bevorzugte sauerstoffübertragende Mittel sind Chinone wie Anthrachinon, Phenanthrenchinon, Naphthochinon und Chloranil sowie deren Sulfon- und Carbonsäuren, die auch als Salze Verwendung finden können. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Anthrachinonmono- und -disulfonsäuren, bzw. deren Salzen; ganz besonders bevorzugt wird Anthrachinon-2-sulfonsäure(salz) eingesetzt.

Die Reaktionen können bei beliebigen Drucken und Temperaturen durchgeführt werden, bevorzugt sind Temperaturen von 0 bis 150°C und 1 bis 11 bar.

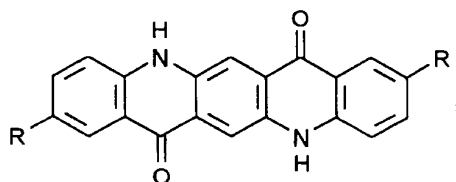
Desweiteren ist eine zusätzliche Zuführung eines Inertgases, z.B. Stickstoff, zur Absenkung der Sauerstoffkonzentration unter die explosive Grenze von 8 % möglich aber nicht erforderlich, da bei den angegebenen Reaktionsbedingungen der Sauerstoff spontan und vollkommen verbraucht wird.

Die Oxidationen werden vorzugsweise bei 70 bis 130°C, besonders bevorzugt beim Siedepunkt des Reaktionsgemisches unter Druck, durchgeführt. Gegebenenfalls wird drucklos gearbeitet.

Insbesondere dient das Verfahren zur Herstellung von

# EP 0 751 105 A2

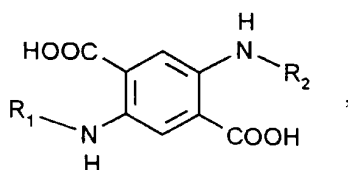
## 1. Chinacridonen der Formel



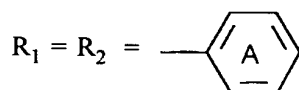
in der

R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl ist.

## 2. 2,5-Diarylaminoterephthalsäuren der Formel



in der

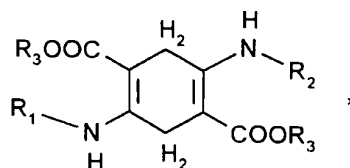


oder



sind,

wobei die Ringe A und B durch 1 bis 4 Substituenten aus der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl mono- oder disubstituiertes Carbamoyl, Trifluormethyl, Carboxy, Nitro substituiert sein können oder an sie ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert sein kann, wobei man vorzugsweise 2,5-Diarylamino-3,6-dihydroterephthalsäuredialkylester der Formel

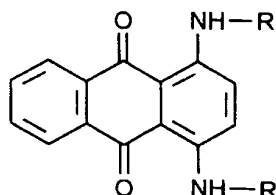


in der

## EP 0 751 105 A2

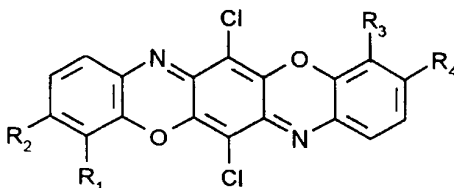
$R_1$ ,  $R_2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_3$  für Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, i-Propyl, steht oder entsprechende Bildungsgemisch in die Oxidation einsetzt. Gleichzeitig mit der Oxidation werden die Dialkylester versäuft und gehen als Di-Natriumsalz in Lösung.

### 3. Anthrachinonen, insbesondere Hydroxyanthrachinonen der Formel



wobei  $R$  = unabhängig voneinander ein aliphatischer, alicyclischer oder Arylamino-Rest ist und das Anthrachinon durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert sein kann aus entsprechenden Dihydroanthrachinonen.

### 4. Dioxazinen der Formel



wobei bedeuten

$R_1$ ,  $R_3$ : unabhängig voneinander  $-SO_3H$ ,  $-SO_2-CH_2-CH_2-SO_3H$ ,  
 $R_2$ ,  $R_4$ : unabhängig voneinander  $-NH_2$ ,  $-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$

durch oxidativen Ringschluß.

Ganz besonders bevorzugt ist die Oxidation von organischen Verbindungen, insbesondere 6,13-Dihydrochinacridonen bzw. 2,5-Diarylamino-3,6-dihydroterephthalsäuredialkylestern mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich z.B. wie folgt ausführen:

Zu dem Bildungsgemisch zur Herstellung der 2,5-Diarylamino-3,6-dihydroterephthalsäureester, das aus Succinyl-obernsteinsäuredialkylester, Arylamin, Alkohol und beispielsweise etwas Eisessig zur Kondensation besteht, wird ein Alkalihydroxid oder eine Lösung eines Alkalihydroxids in Wasser, einem Sauerstoffüberträger, beispielsweise Anthrachinonsulfonsäure, hinzugefügt, das Gemisch erhitzt und durch Durchleiten von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, wie beispielsweise Luft, unter Druck oxidiert.

Während der Oxidation läßt sich der Sauerstoff-Gehalt im Reaktionsgefäß durch eine Kurve darstellen, deren Verlauf den sofortigen Verbrauch des zur Reaktion angebotenen Sauerstoffs zeigt. In keiner Phase der Reaktion kann sich ein explosives Gemisch mit  $C_{O_2} > 8$  Vol.-% bilden, da das Reaktionsende durch den steilen Anstieg des Rest-Sauerstoff-Gehaltes im Abgas eindeutig angezeigt wird.

Die genaue Kontrolle der Sauerstoff-Dosierung, um den Anstieg des  $O_2$ -Gehaltes im Gasraum über 8 Vol.-% und somit in den explosiblen Bereich zu vermeiden, übernimmt eine Sauerstoff-Meßsonde.

Als Arylamine werden bevorzugt Anilin, p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Anisidin oder p-Phenetidin eingesetzt. Als Alkalihydroxide sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid besonders bevorzugt.

Als Alkohole kommen vorzugsweise Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Butanol, Glykole oder Glykolether, z.B. Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether und Polyglykole sowie Gemische dieser Alkohole in Betracht.

Als sauerstoffübertragende Mittel werden vorzugsweise eingesetzt: Chinone wie Anthrachinon, Phenanthrenchinon, Naphthochinon und Chloranil sowie deren Sulfon- und Carbonsäuren, die auch als Salze Verwendung finden.

## EP 0 751 105 A2

### Beispiel 1

Di-p-toluidino-terephthalsäure

- 5        362 Teile Methanol, 50 bis 100 Teile Dimethylsuccinylsuccinat = DMSS, 55 bis 110 Teile p-Toluidin und 0,5 bis 0,8 Teile Schwefelsäure 96 %ig wurden in einem Druckreaktor 5 Std. auf 95°C erhitzt. Es wurde abgekühlt und eine Lösung von 45 bis 80 Teilen Ätzkali in 55 bis 95 Teilen Wasser und 3,9 bis 6,5 Teile Anthrachinon-2-sulfonsäure zugegeben. Anschließend wurde im druckfest verschlossenen Reaktor auf 95°C erhitzt. Dabei stieg der Druck auf ca. 1,2 bar an. Dann wurden 6,8 bis 10 l Luft pro Stunde in die Schmelze eingeleitet, wobei der Druck durch ein Druckhalteventil 1 bar
- 10        über dem Ausgangsdruck gehalten wurde. Temperatur, Gasmenge und Druck wurden so lange gehalten, bis die angeschlossene Sauerstoff-Meßsonde einen deutlichen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Abgas anzeigte. Dauer: ca. 4 bis 5 Std.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 420 Teilen Wasser verdünnt, mit 3 Teilen Celite geklärt, das Filtrat mit 30 Teilen Schwefelsäure 48 %ig versetzt, die Fällung isoliert und neutralgewaschen.

- 15        Ausbeute: 81,9 bis 136 Teile (89 bis 91 % der Theorie).

### Beispiel 2

Di-anilino-terephthalsäure

- 20        365 Teile Methanol, 112 Teile DMSS, 110 Teile Anilin und 41 Teile Eisessig wurden in einem Druckreaktor 2 Std. auf 104 bis 105°C geheizt. Nach Abkühlen wurden eine Lösung aus 113,5 Teilen Ätznatron in 233,5 Teilen Wasser und 2,4 Teile Anthrachinon-2-sulfonsäure zugegeben.

- 25        Anschließend wurde im druckfest verschlossenen Reaktor auf 75°C erwärmt. Gleichzeitig wurden 5 l Luft pro Stunde in die Schmelze und 5 l Stickstoff in den Gasraum geleitet, bis die angeschlossene Sauerstoff-Meßsonde einen deutlichen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Abgas anzeigt. Der Druck von 1 bar wurde durch ein Druckhalteventil gehalten. Reaktionsdauer: etwa 6 Std. Es wurde abgekühlt, mit 840 Teilen Wasser verdünnt, mit 6,9 Teilen eines Klärungsmittels geklärt und das Filtrat mit 148 Teilen Schwefelsäure 96 %ig versetzt. Die Fällung wurde isoliert, mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet.

- 30        Ausbeute: 161 Teile = 97 % der Theorie.

### Beispiel 3

Di-p-chloranilino-terephthalsäure

- 35        362,4 Teile Methanol, 81,9 Teile DMSS, 101,9 Teile p-Chloranilin und 31,3 Teile Eisessig wurden in einem Druckreaktor 4 Std. auf 95°C erhitzt. Nach Abkühlen wurden 151 Teile Methanol, 207,6 Teile 45 %ige Kalilauge und 1,1 Teile Anthrachinon-2-sulfonsäure zugegeben. Anschließend wurde im druckfest verschlossenen Reaktor auf 95°C erhitzt. Dabei stellt sich ein Druck von ca. 1 bar ein. Gleichzeitig wurden 17 l Luft pro Stunde bis zu einem Druck von 1 bar über
- 40        dem Ausgangsdruck eingeleitet. Temperatur, Luftmenge und Druck wurden 6 Std. gehalten, bis die angeschlossene Sauerstoff-Meßsonde einen deutlichen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Abgas anzeigt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit 755 Teilen Wasser verdünnt, mit 5,7 Teilen Celite geklärt, das Filtrat mit 160,7 Teilen konz. Salzsäure kongosauer eingestellt. Die gefällte Di-p-chloranilino-terephthalsäure wurde abgesaugt, mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet.
- 45        Ausbeute: 140,1 Teile eff. = 93,6 % der Theorie eff.

### Beispiel 4

Di-p-anisidino-terephthalsäure

- 50        362,4 Teile Methanol, 46,6 Teile DMSS, 58,7 Teile p-Anisidin und 18,1 Teile Eisessig wurden in einem Druckreaktor 5 Std. auf 97 bis 100°C erhitzt. Es wurde abgekühlt, und 94,9 Teile 50 %ige Natronlauge, 51 Teile Wasser und 1 Teil Anthrachinon-2-sulfonsäure zugegeben. Anschließend wurde im druckfest verschlossenen Reaktor auf 75°C erwärmt und gleichzeitig 5 bis 6 Stunden lang 6,5 l Luft pro Stunde bis zu einem Überdruck von 2,2 bar eingeleitet, bis die angeschlossene Sauerstoff-Meßsonde einen deutlichen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Abgas anzeigte. Es wurde abgekühlt und das Reaktionsgemisch mit 345 Teilen Wasser verdünnt, mit 2,6 Teilen eines Klärungsmittels bei 70°C geklärt, das Filtrat bei gleicher Temperatur mit 130,9 Teilen konz. Salzsäure kongosauer gestellt. Die ausgefallene Di-
- 55        p-anisidino-terephthalsäure wurde warm abgesaugt, mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet.
- Ausbeute: 74,8 Teile eff. = 93,7 % der Theorie eff.

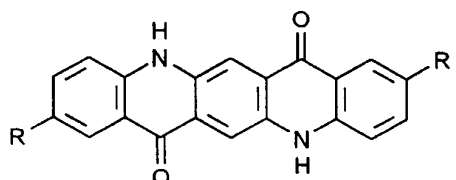
**Beispiel 5** **$\gamma$ -Chinacridon**

24 Teile Ätznatron wurden in 228,8 Teilen Methanol gelöst, 60 Teile Dihydrochinacridon eingetragen und mit 96 Teilen Methanol verdünnt. Der Ansatz wurde auf 60°C geheizt und 1 Std. verrührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 6 Teilen Dispergiermittel SS in 442 Teilen Wasser zum Ansatz gegeben, 1,5 Teile Anthrachinon-2-sulfonsäure zugegeben. Der Reaktor wurde druckfest verschlossen, auf 75°C geheizt, dann wurde 8 Stunden 6 l Luft pro Stunde bis 1 bar Überdruck eingeleitet, bis die angeschlossene Sauerstoff-Meßsonde einen deutlichen Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Abgas anzeigte. Der Druck wurde über ein Druckhalteventil konstant gehalten. Der Ansatz wurde bei 60°C isoliert und mit Wasser neutralwaschen.

Das feuchte Produkt wurde in 300 Teile Wasser eingetragen, mit Wasser auf 630 Teile aufgefüllt, mit 2 Teilen Schwefelsäure 50 % angesäuert, 1 Std. auf 80°C geheizt, isoliert, mit Wasser neutralgewaschen und getrocknet. Ausbeute: 57 Teile = 95 bis 96 % der Theorie.

**Patentansprüche**

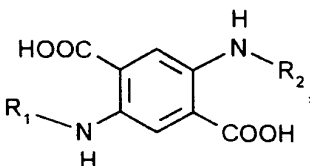
1. Verfahren zur Oxidation organischer Verbindungen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen in Lösung oder Suspension in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffkonzentration im Abgas des Reaktors gemessen wird und über die Veränderung der Sauerstoffkonzentration die Oxidation gesteuert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung zu einem Farbstoff, Pigment oder einer Vorstufe dazu oxidiert wird.
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dihydrochinacridon zu einem Chinacridon der folgenden Formel oxidiert wird



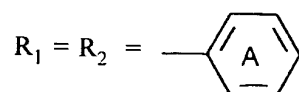
in der

R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dihydroterephthalsäureester zu einer 2,5-Diarylamino-terephthalsäure der folgenden Formel oxidiert wird



in der



oder



sind,

wobei die Ringe A und B durch 1 bis 4 Substituenten aus der Reihe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl mono- oder disubstituiertes Carbamoyl, Trifluormethyl, Carboxy, Nitro substituiert sein können oder an sie ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert sein kann.

5. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Sauerstoffs mit einer elektrochemischen Meßzelle gemessen wird.
6. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als sauerstoffhaltiges Gas Luft verwendet wird und die Sauerstoffkonzentration on-line gemessen wird.





## EUROPEAN PATENT APPLICATION

Publication date:

1/2/1997 Patent Bulletin 1997/01

Application number: 96109679.9

Date of application: 6/17/1996

Named treaty states:

Switzerland, Germany, France, UK,  
Liechtenstein

Priority: 6/28/1995 DE 19523445

Reporter: Bayer AG

51368 Leverkusen, Germany

Inventors:

Dr. Jürgen Schneider

51519 Odenthal, Germany

Dr. Detlef-Ingo Schütze

51061 Cologne, Germany

Claus Krügermann

51381 Leverkusen, Germany

## PROCEDURE FOR THE OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS

Organic compounds, particularly dyestuffs and fabricated materials, are oxidized with oxygen or oxygen-containing gases while the oxidation reaction is regulated by means of the oxygen concentration in the gas emissions.

## 2 Description

The invention concerns an improved procedure for the oxidation of organic compounds with oxygen or oxygen-containing gases in which the oxidation reaction is regulated by means of the oxygen concentration in the gas emissions.

A large number of procedures for oxidation and monitoring of it are described in the literature.

For example, following Liebermann (Liebig's Annals vol. 404 (1914), p. 272), 2,5 di-aryl amino terephthalic acids are obtained by oxidation of 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters in alcohol solution with iodine or in glacial acetic acid and alcohol with atmospheric oxygen followed by isolation and saponification with an alcohol-aqueous caustic solution of the 2,5 di-aryl amino terephthalic acid di-alkyl esters so obtained.

In order to avoid the known use of aromatic nitro compounds, further investigations were conducted to develop procedures for oxidation with oxygen or oxygen-containing gases.

Thus procedures were described for oxidation of 6,13 dihydro quinacridones using oxygen or oxygen-containing gases, in which the reaction was carried out in alcohol, water, and sodium hydroxide with the addition of small quantities of quinones such as naphthoquinones, phenanthraquinone, anthraquinone, or their sulfonic or carboxylic acids (DE-AS 1,210,110) or with larger amounts of iron, nickel, or cobalt salts (US-A 3,738,988). In DE-AS 1,114,285, oxidation of 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters is undertaken with air, in aqueous-alcoholic caustic solutions with the addition of small quantities of quinone sulfonic acids such as naphthoquinone, anthraquinone, and phenanthraquinone, and sulfonic acids as oxygen transfer agents.

The use of quaternary ammonium salts as oxygen transfer agents, as described



in EP-A 0,363,756 for the oxidation of 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters, and in EP-A 363,759 of 6,13 dihydro quinacridones does make it possible to produce 2,5 di-aryl amino terephthalic acids or substitute quinacridones, but carries considerable ecological cost. The procedure for oxidation of 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters with oxygen described in WO 92/09 558 is likewise very costly.

The invention concerns a procedure for the oxidation of organic compounds with oxygen or oxygen-containing gases, preferably air, in solution or suspension in a reactor, distinguished in that the oxygen concentration in the reactor exhaust, preferably on line, is monitored and oxidation is regulated by means of changes in oxygen concentration.

It is preferable to oxidize the compound to form a dyestuff, a pigment, or precursors of same.

Regulation preferably occurs in such a way that the oxygen content in the exhaust gas is measured so that an increase in oxygen concentration in the exhaust, which indicates the end of the oxidation reaction, prevents further oxygen input by means of appropriate sensors.

The preferred reactors are mixing vessels pressure-impervious to 10 bars overpressure, made of various materials such as glassed steel and special steel.

Measurement of the oxygen concentration is preferably performed by directing part of the exhaust stream to the oxygen sensor.

The concentration of oxygen in the exhaust may be determined by measurement of the paramagnetic characteristics of the oxygen, by ionization of the oxygen and measurement of the ion stream at a platinum-ZrO<sub>2</sub> electrode system, or preferably with an electro-chemical measuring cell. Particularly preferred measuring cells are characterized by a largely temperature-immune, linear relationship between oxygen content and holding-wire current. Lengthy use has no influence on their accuracy, merely leading to a narrowing of measurement range.

The preferred reaction media are alcoholic-alkaline or alcoholic-aqueous-alkaline solutions or suspensions, if appropriate in the presence of an oxygen-transferring substance.

Particularly preferred solutions and suspensions contain as solvents inorganic mineral acids such as sulfuric acid, alcohols such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, glycol, or methyl glycol, or organic solvents such as alkylated benzoles, amines such as aniline, or alkylated aryl amino compounds.

Preferred oxygen-transferring substances are quinones such as anthraquinone, phenanthraquinone, naphthoquinone, and chloranil as well as their sulfonic and carboxylic acids, which may also be used as salts. It is especially preferable to use anthraquinone mono- and disulfonic acids, or their salts; it is even more preferable to employ anthraquinone-2 sulfonic acid (salt).

The reactions may be conducted at pressures and temperatures of choice, but temperatures of 0-150° C and 1-11 bars are preferred.

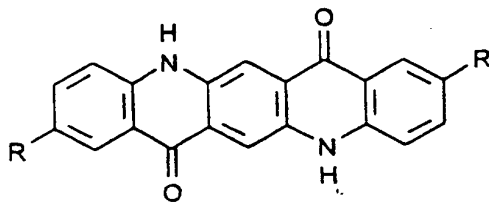
Further, it is possible to also add an inert gas, e.g.: nitrogen, to reduce oxygen concentration below the explosivity threshold of 8%, but not necessary, since under the given reaction conditions, the oxygen is spontaneously and completely consumed.



Oxidation is preferably performed at 70-130° C, especially preferably at the pressurized boiling point of the reaction mixture. It is possible to work at ambient pressure.

The procedure serves particularly to produce:

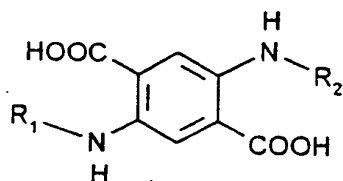
- 3 1. quinacridones of the formula



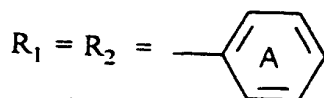
in which

$R = H, CH_3, OCH_3, Cl$

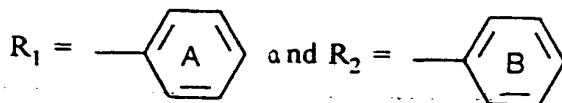
2. 2,5 di-aryl amino terephthalic acids of the formula



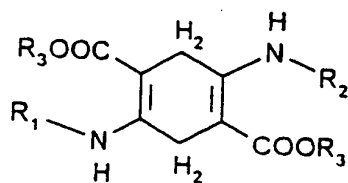
in which



or



in which rings A and B may be substituted by 1-4 substituents from the series  $C_1$ - $C_4$  alkyl-, chlor-, fluor-,  $C_1$ - $C_4$  alkoxy-, or where applicable by  $C_1$ - $C_4$  alkyl mono- or disubstituted carbamoyl, trifluoromethyl, carboxy, or nitro, or may in themselves fuse to an aromatic or hetero-aromatic ring, in which case it is preferable to utilize 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters of the formula

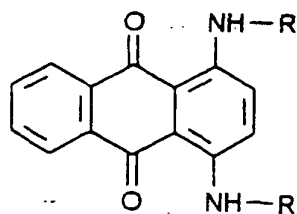




in which

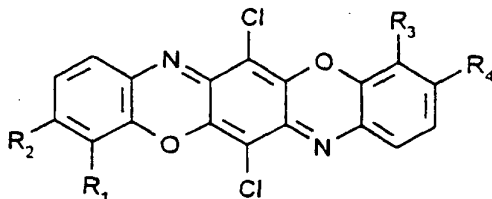
- 4  $R_1$  and  $R_2$  have the meanings stated above and  $R_3$  stands for alkyl, preferably  $C_1$ - $C_6$  alkyl, e.g.: methyl, ethyl, or i-propyl, or corresponding formation mixtures. Simultaneously with the oxidation, the di-alkyl esters are saponified and pass into solution as disodium salt.

3. anthraquinones, especially hydroxy anthraquinones of the formula



in which R = reciprocally independent an aliphatic, cycloaliphatic, or aryl amino remnant, and the the anthraquinone may be substituted by one or more OH groups form corresponding dihydro anthraquinones.

4. dioxazines of the formula



in which

$R_1$  and  $R_3$  indicate reciprocally independent  $-SO_3H$ ,  $-SO_2-CH_2-SO_3H$ ; and  $R_2$  and  $R_4$  indicate reciprocally independent  $-NH_2$ ,  $-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$  by oxidative cyclization.

It is especially preferable to oxidize organic compounds, especially 6,13 dihydro quinacridones or 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters, with oxygen or oxygen-containing gases.

The invention procedure may be conducted, for example, as follows:

To the formation mixture for production of 2,5 di-aryl amino-3,6 dihydro terephthalic acid di-alkyl esters, consisting of succinylo-succinic acid di-alkyl ester, aryl amine, alcohol, and for example some glacial acetic acid for condensation, is added an alkali hydroxide or a solution of an alkali hydroxide in water, added to an oxygen transfer agent, for example anthraquinone sulfonic acid. The mixture is heated and oxidized under pressure by passing through it oxygen or oxygen-containing gases, for example air.

During oxidation the oxygen content in the reaction vessel can be plotted on a





curve the line of which shows the immediate consumption of the oxygen available to the reaction. An explosive mixture with  $\text{CO}_2 > 8$  vol. % cannot form in any phase of the reaction since the end of the reaction is clearly indicated by the steep rise in residual oxygen content in the exhaust gas.

Precise monitoring of oxygen dosing to prevent the rise in  $\text{O}_2$  content in the gas space over 8 vol. % and thereby into the explosive range is performed by an oxygen measuring sensor.

As aryl amines, aniline, p-toluidine, p-chloraniline, p-anisidine, or p-phenetidine are used by preference. As alkali hydroxides, sodium hydroxide and potassium hydroxide are especially preferred.

As alcohols, it is preferable to consider methanol, ethanol, i-propanol, n-butanol, glycols or glycol ethers, e.g.: ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, and polyglycols, or mixtures of these alcohols.

As oxygen-transferring media it is preferable to use: quinones such as anthraquinone, phenanthraquinone, naphthoquinone, and chloranil as well as their sulfonic and carboxylic acids, which may also be used as salts.

#### 5 Example 1

di-p-toluidine terephthalic acid

362 parts methanol, 50-100 parts dimethyl succinyl-succinate (DMSS), 55-110 parts p-toluidine, and 0.5-0.8 parts 96% sulfuric acid were heated in a pressure reactor for 5 hours at  $95^\circ\text{C}$ . Cooling was applied and a solution of 45-80 parts caustic potash in 55-95 parts water and 3.9-6.5 parts anthraquinone-2 sulfonic acid added. Subsequently, in the pressure-imperviously closed reactor, heating was performed. Pressure rose to approximately 1.2 bars. Then 6.8-10 l air per hour was introduced to the melt while pressure was maintained at 1 bar over vent pressure by means of a pressure maintenance valve. Temperature, gas volume, and pressure were maintained until the attached oxygen measuring sensor indicated a clear rise in oxygen concentration in the exhaust gas. Duration: approx. 4-5 hrs.

The reaction mixture was diluted with 420 parts water, clarified with 3 parts celite, the filtrate mixed with 30 parts 48% sulfuric acid, the precipitate isolated and neutralized by washing.

Yield: 81.9-136 parts (89-91% of theoretical)

#### Example 2

di-aniline terephthalic acid

365 parts methanol, 112 parts DMSS, 110 parts aniline, and 41 parts glacial acetic acid were heated in a pressure reactor for 2 hours at  $104-105^\circ\text{C}$ . Following cooling, a solution of 113.5 parts caustic soda in 233.5 parts water and 2.4 parts anthraquinone-2 sulfonic acid were added.

Subsequently, in the pressure-imperviously closed reactor, warming at  $75^\circ\text{C}$  was performed. Simultaneously, 5 l air per hour was introduced into the melt and 5 l nitrogen into the gas space, until the attached oxygen measuring sensor indicated a clear rise in oxygen concentration in the exhaust gas. Pressure of 1 bar was maintained by means of a pressure maintenance valve. Duration of reaction: about 6 hrs. Cooling was performed, dilution with 840 parts water, clarification with 6.9



parts of a clarifying medium, and the filtrate mixed with 148 parts 96% sulfuric acid. The precipitate was isolated, neutralized by washing with water, and dried.

Yield: 161 parts (97% of theoretical)

### Example 3

di-p-chloraniline terephthalic acid

362.4 parts methanol, 81.9 parts DMSS, 101.9 parts p-chloraniline, and 31.3 parts glacial acetic acid were heated in a pressure reactor for 4 hours at 95° C. Following cooling, 151 parts methanol, 207.6 parts 45% caustic potash solution, and 1.1 parts anthraquinone-2 sulfonic acid were added. Subsequently, in the pressure-imperviously closed reactor, heating at 95° C was performed. Pressure of approximately 1 bar developed. Simultaneously, 17 l air per hour was introduced up to a pressure of 1 bar over vent pressure. Temperature, air volume, and pressure were maintained for 6 hours, until the attached oxygen measuring sensor indicated a clear rise in oxygen concentration in the exhaust gas. The reaction mixture was cooled, diluted with 755 parts water, clarified with 5.7 parts celite, and the filtrate Congo-acid standardized with 160.7 parts concentrated hydrochloric acid. The precipitated di-p-chloraniline terephthalic acid was siphoned, neutralized by washing with water, and dried.

Yield: 140.1 effective parts (93.6% of effective theoretical)

### Example 4

di-p-anisidine terephthalic acid

362.4 parts methanol, 46.6 parts DMSS, 58.7 parts p-anisidine, and 18.1 parts glacial acetic acid were heated in a pressure reactor for 5 hours at 97-100° C. Cooling was performed and 94.9 parts 50% caustic soda solution, 51 parts water, and 1 part anthraquinone-2 sulfonic acid added. Subsequently, in the pressure-imperviously closed reactor, warming at 75° C was performed and simultaneously for 5-6 hours 6.5 l air per hour was introduced up to an overpressure of 2.2 bars, until the attached oxygen measuring sensor indicated a clear rise in oxygen concentration in the exhaust gas. Cooling was performed, the reaction mixture was diluted with 345 parts water and clarified with 2.6 parts of a clarifying material at 70° C, and the filtrate was Congo-acid standardized at the same temperature with 130.9 parts concentrated hydrochloric acid. The precipitated di-p-anisidine terephthalic acid was siphoned warm, neutralized by washing with water, and dried.

Yield: 74.8 effective parts (93.7% of effective theoretical)

### 6 Example 5

γ-quinacridone

24 parts caustic soda were dissolved in 228.8 parts methanol, introduced to 60 parts dihydro quinacridone, and diluted with 96 parts methanol. The batch was heated at 60° C and agitated for 1 hour. Subsequently, a solution of 6 parts S-acid dispersant in 442 parts water was added to the batch, plus 1.5 parts anthraquinone-2 sulfonic acid. The reactor was closed pressure-imperviously, heated at 75° C, then for 8 hours 6 l air per hour were introduced up to 1 bar overpressure, until the attached oxygen measuring sensor indicated a clear rise in oxygen concentration in



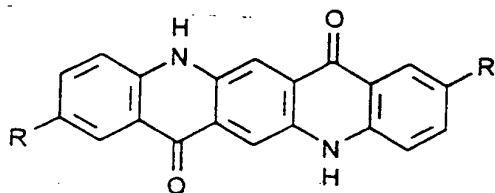
the exhaust gas. Pressure was held constant by means of a pressure maintenance valve. The batch was isolated at 60° C and neutralized by washing with water.

The moist product was introduced into 300 parts water, supplemented to 630 parts with water, acidified with 2 parts sulfuric acid, heated 1 hour at 80° C, isolated, neutralized by washing with water, and dried.

Yield: 57 parts (95-96% of theoretical)

### Patent Claims

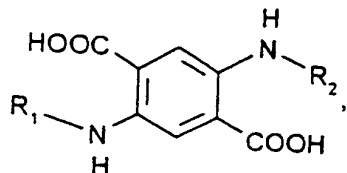
1. Procedure for the oxidation of organic compounds with oxygen or oxygen-containing gases in solution or suspension in a reactor, characterized in that the oxygen concentration in the gaseous emissions from the reactor is measured and oxidation is regulated by alteration of the oxygen concentration.
2. Procedure according to Claim 1 characterized in that the organic compound is oxidized to form a dyestuff, pigment, or precursor of same.
3. Procedure according to at least one of the preceding claims characterized in that a dihydro quinacridone is oxidized to form a quinacridone of the following formula:



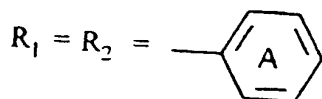
in which

R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, Cl

4. Procedure according to Claim 1 characterized in that a dihydro terephthalic acid ester is oxidized to form a 2,5 di-aryl amino terephthalic acid of the following formula:

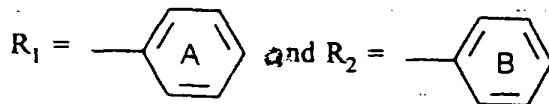


in which





or



in which rings A and B may be substituted by 1-4 substituents from the series C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl-, chlor-, fluor-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkoxy-, or where applicable by C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl mono- or disubstituted carbamoyl, trifluoromethyl, carboxy, or nitro, or may in themselves fuse to an aromatic or hetero-aromatic ring.

5. Procedure according to at least one of the preceding claims characterized in that as oxygen-containing gas air is used and the oxygen concentration measured on-line.

Att. 2 European Patent Office

### European Search Report

#### Relevant Documents

Category	Citation of document with indication where necessary of pertinent portions	Claim concerned
X	EP 0 439 007 A (Mitsubishi Gas Chemical) page 2 - page 5	1, 6
X	EP 0 111 784 A (Kuraray Yuka) page 11, line 17 - page 14, line 14; page 18, line 30 - page 20, line 17; claims	1, 6
X	EP 0 126 488 A (Union Carbide) page 4, line 1 - page 5, line 8; page 7, line 14 - page 10, line 24	1, 6
X	US 3,281,214 A (N. Stein) column 2, line 31 - column 6, line 35	1, 6
X	US 3,086,993 A (W.L. Bulkley) column 4, line 73 - column 8, line 10	1, 6
D, A	EP 0 363 759 A (Bayer) claims; examples	1, 3
D, A	EP 0 363 756 A (Bayer) claims; examples	1, 4

Classification of subject matter (int. cl. 6): 2C07B33/00, C07D471/04, C07C229/58

Fields searched (int. cl. 6): C07B, B01J, C09B, C07C

The preceding search report was prepared for all patent claims.





Location of research: The Hague  
Date of completion of research: January 30, 1997  
Examiner: M. Wright

Category of cited documents

- X Particularly pertinent in itself
- Y Particularly pertinent in combination with another document of the same category
- A Technological background
- O Unwritten publication
- P Interim literature
- T Theory or principle at basis of the invention
- E Older patent document published only on or after the date of deposition
- D Document cited in application
- L Document cited for other reasons
- & Concurring document belonging to same patent family

